

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120225

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C09D183/06

(21)Application number : 06-253796

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.10.1994

(72)Inventor : TODA ATSUSHI

## (54) COMPOSITION FOR FORMING COATING SILICA FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition for forming coating silica film excellent in storage stability and capable of giving a transparent, crack-free and highly hydrophobic coating film by using a specified partial hydrolyzate, an alcohol, an organic carboxylic acid and water as the essential components.

CONSTITUTION: This composition comprises a product of partial hydrolyzation of a mixture of tetramethoxysilane with a dialkyldimethoxysilane (e.g. a product obtained by hydrolyzing a specified amount of a mixture of tetramethoxysilane with dimethyldimethoxysilane with a specified amount of a methanol/water mixture), an aliphatic monohydric alcohol (e.g. ethanol), water and an organic carboxylic acid (e.g. maleic acid) having a pKa of above 1.0 to 5.0.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号  
特開平8-120225  
(43)公開日 平成 8 年(1996) 5 月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 9 D 183/06 P M S

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-253796	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(22)出願日	平成 6 年(1994)10月19日	(72)発明者	遠田 淳 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 シリカ系被膜形成用組成物

(57)【要約】  
【目的】 保存安定性に優れ、優れた膜特性を有する被膜を形成するシリカ系被膜形成用組成物を得る。  
【構成】 A. テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとの部分加水分解物  
B. 脂肪族一価のアルコール  
C. 水  
D. p K a が 1. 0 を超えてかつ 5. 0 以下の有機カルボン酸を必須とするシリカ系被膜形成用組成物。

(2)

特開平8-120225

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとの部分加水分解物

B. 脂肪族一価のアルコール

C. 水

D.  $pK_a$ が1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸を必須成分とするシリカ系被膜形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種のシラン化合物、特にシリケート材料を原料としてゾルゲル法により樹脂、金属、セラミック等各種基材表面にシリカ被膜を形成することが、これら基盤の傷発生の防止、電気の絶縁、水分や各種薬品による浸食防止などを主な目的として、各分野で行なわれている。これらシラン化合物を含む溶液の基盤上への塗布・製膜は、含浸法、ディッピング法、スピンコーティング法、スプレー法などで行なわれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般にシラン系の塗布液は保存中にゆっくりと反応が進み、形成される膜は液製造直後とは違った性状を呈するようになる等、保存安定性に問題がある。また形成される膜の厚みが十分でなく、厚膜を得ようとするとき重ね塗りをする必要があり作業性に問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らはこれらの従来の問題点に対し鋭意検討した結果、シリカ系被膜形成用塗布液として下記の成分を必須成分としてなる組成物が、保存安定性に優れ、さらにこれを用いることにより厚膜であり透明でクラックがなく高温で処理しても表面疎水性が高いシリカ被膜が得られることを見だし、本願発明に到達した。

【0005】 A. テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとの部分加水分解物

B. 脂肪族一価のアルコール

C. 水

D.  $pK_a$ が1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸

以下に本発明の詳細を説明する。

【0006】 本発明で用いられるA成分としては、テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとを混合し、これらを部分加水分解して得られる成分を指す。加水分解反応自体は公知の方法によることができ、例えば、上記テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランの混合物に所定量の水を加えて酸触媒等の存在下で、副生するメタノールを留去しながら通常、室温から100℃で反応させる等の方法を探ることができる。こ

2

れらの反応により、テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとは加水分解してシラノールとなり、さらにこれにつづく縮合反応により液状の物質が部分加水分解物（平均重合度2から8のオリゴマー）として得られる。加水分解の程度は、使用する水の量により適宜調節することができるが、本発明においては通常40～90%程度、さらに好ましくは60～80%程度から選ばれる。加水分解の程度が40%より低いと、テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランのモノマーの割合が大きく、得られる被膜用組成物が保存中に性質が徐々に変化することがあり得る。逆に加水分解の程度が90%より高いと、加水分解時にゲル化等が起こりやすい。尚、加水分解の程度は、これらアルコキシシランの加水分解可能な官能基、すなわちメトキシ基全てを計算上加水分解し得るモル数、すなわちこれらメトキシ基のモル数の0.5倍のモル数の水を添加した時を加水分解100%とする。こうして得られた部分加水分解物はモノマーを通常2～10%程度含有している。この部分加水分解物をさらに煮沸し、モノマーを気化させ吹込んだ不活性ガスとともにモノマーを除去する、等の方法によりモノマー除去を行うことにより、モノマー含量が1%以下とし、被膜用組成物の安定性を更に向上することもできる。本発明で用いることのできるジアルキルジメトキシシランのアルキル基としてはメチル基やエチル基、プロピル基、ブチル基などの1級のアルキル基、イソプロピル基などの2級アルキル基、ターシャリブチル基などの3級アルキル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基などが挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の1級のアルキル基、特に好ましくはメチル基、エチル基等がよい。また、テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとの比率は、テトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランの合計量100グラムに対してジアルキルジメトキシシランは5グラム以上50グラム以下が望ましい。5グラムに満たない場合は保存性向上の効果が低く、また50グラムを越える場合は硬化したときの表面硬度が低下する傾向にある。

【0007】 本発明のB成分の脂肪族一価のアルコールは特に限定されるものではなく、A成分のテトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとのオリゴマーを均一に溶解させるものであればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、あるいは2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等が挙げられる。

【0008】 これらのアルコールはA成分であるメトキシシランおよびその加水分解物の溶解性に優れている。B成分として例示した上記の溶媒の中から1種類または

(3)

特開平8-120225

3

2種類以上を混合して用いる以外に、これらの溶媒に一般的に他の溶媒を混合して用いてもよい。他の溶媒としては具体的にエチルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類が挙げられる。ただし、脂肪族一価のアルコールに対するこれらの溶媒の使用量は、得られる膜の均一性の面から脂肪族一価のアルコール100重量部に対し50重量部以下とすることが好ましい。B成分のA成分に対する好適な量は、A成分100重量部に対し溶媒50~1000重量部が好ましい。溶媒が50重量部以下の場合、液の基材への展開性が悪く、厚みが均一な塗布が困難なものとなる。一方、溶媒が1000重量部より多いと、極端に厚みが小さい膜しか得られず、さらにリコートするなどの必要性が生じる場合もある。

【0009】本発明のC成分の水はA成分のメトキシシランの部分加水分解物に残存するメトキシ基の加水分解反応を進行させるものである。水の添加量は用いるA成分の部分加水分解物に残存するメトキシ基の残存率、すなわち部分加水分解物の加水分解の程度に応じて異なるものであるが、一般にはこれら残存するメトキシ基を計算上100%加水分解し得る量に対し、0.5倍以上が好ましい。もし、水の量が少ない場合には、塗布後に高温焼成して得られる膜の極端に厚みが小さくなるばかりでなく、膜表面の平坦性が著しく損なわれるなどの問題が生じることがある。

【0010】本発明のD成分のpKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸は、A成分のメトキシシランに残存するメトキシ基の加水分解反応の進行とそれに続く縮合・硬化反応に必要な触媒である。pKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸でアルコール/水系溶媒に溶解するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、マレイン酸、シュウ酸、トリクロロ酢酸、フマル酸、ギ酸、酢酸、ピバリン酸等が挙げられる。一般にシリケートオリゴマーの加水分解および縮合反応の触媒には、有機カルボン酸の以外の酸または塩基触媒の使用が可能であるが、特にpKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸は他の触媒に比べて塗布液の保存安定性からも優れている。好ましい添加量はA成分のテトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランの合計100重量部に対して0.3重量部以上である。D成分の量がこれ以下の組成から被膜を形成すると、得られる膜の厚みは極端に小さいものとなることがある。

【0011】本発明は上記4成分を主成分とするが、その配合方法は室温でアルコールを含む溶媒にA成分のテトラメトキシシランとジアルキルジメトキシシランとの部分加水分解物を溶解した後、次いで水、有機カルボン

4

酸を添加するのが一般的である。こうして得られた本発明の組成物を各種塗布法にてセラミック、金属等の基材に製膜し、次いで、溶媒を揮発後に400℃以上で加熱硬化することで、表面疎水性の高いシリカ系被膜を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

合成例1

10 テトラメトキシシラン90グラム、ジメチルジメトキシシラン10グラム、メタノール32.4グラム、水8.98グラム、1規定塩酸0.14グラムを液温65℃で2時間加熱しそののち100℃、150℃と加熱して蒸留して、部分加水分解物Aを得た。

【0013】合成例2

合成例1と同様にテトラメトキシシラン80グラム、ジエチルジメトキシシラン20グラム、メタノール33.2グラム、水9.2グラム、1規定塩酸0.14グラムを使用して部分加水分解物Bを得た。

20 合成例3

合成例1と同様にテトラメトキシシラン50グラム、ジメチルジメトキシシラン50グラム、メタノール35.8グラム、水9.92グラム、1規定塩酸0.15グラムを使用して部分加水分解物Cを得た。

【0014】合成例4

30 テトラメトキシシラン100グラム、メタノール31.6グラム、水8.8グラム、1規定塩酸0.13グラムを液温65℃で2時間加熱しそののち100℃、150℃と加熱して蒸留した。そののち内容物を室温まで冷却して減圧下で30分間攪拌してモノマーを取り除き部分加水分解物Dを得た。

【0015】合成例5

ジメチルジメトキシシラン100グラム、メタノール40.0グラム、水11.1グラム、1規定塩酸0.17グラムを液温65℃で2時間加熱しそののち100℃、150℃と加熱して蒸留した。そののち内容物を室温まで冷却して減圧下で30分間攪拌してモノマーを取り除き部分加水分解物Eを得た。

【0016】実施例1

40 エタノール64.9gに上記合成例により得られた部分加水分解物A31.0gを混合し、室温下で攪拌し均一に溶解させた。これに水3.8gとマレイン酸(pKa=1.92)0.3gをこの順序で加え、マレイン酸が溶解するまでさらに攪拌してシリカ系被膜形成用塗布液の組成物を得た。この溶液は23℃で100日放置してもゲル化することはない。この組成物にガラスを漬けた後、23℃、相対湿度55%でガラスを300mm/minで引き上げ120℃の熱風オーブンにて2分間溶媒を揮発させた後、さらに熱風オーブンにて450℃、30分加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あた

(4)

特開平8-120225

5

6

らなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 【0017】水との接触角の測定方法

シリンジにて直径2mmの水の球を作製し、これに下からゆっくり浸漬したガラス基材を上昇させて接触させた後、再度基材をさげて液滴を作り、基材との接触角を測定する。

#### 保存性の測定方法

各溶液を密栓した透明ガラス容器に入れ、これを室温にて静置し溶液の流動性が全く無くなった時点を寿命とした。

#### 【0018】実施例2

部分加水分解物Bを使用した以外は実施例1、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 実施例3

部分加水分解物Cを使用した以外は実施例1、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 【0019】実施例4

マレイン酸の代わりに酢酸を使用した以外は実施例1、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### \*比較例1

部分加水分解物Dを使用した以外は実施例1、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。水との接触角は実施例のものに比べて低く、疎水性が低い。

#### 【0020】比較例2

部分加水分解物Eを使用した以外は実施例1、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。加熱後膜の一部が消失していた。

#### 比較例3

エタノール66、5gに部分加水分解物A33、2gグラムを溶解し、水を加えずにマレイン酸0、3gを加え組成物を得た。実施例1と同様に被膜を形成した。得られた膜の特性について表2に示す。膜は全体的に薄く加熱後膜の一部が消失していた。

#### 比較例4

実施例1でマレイン酸の代わりにヒドラジン（ $pK_a = 7.97$ ）を同量用いた以外は実施例1と同条件で調液したところ、4成分混合後1時間で組成物は増粘、白濁した。その結果透明で均一な厚みの膜は得られなかった。

#### 【0021】

#### 【表1】

表1：組成の一覧

各 成 分	合 成 例				
	1	2	3	4	5
テトラメトキシシラン	90	80	50	100	—
ジメチルジメトキシシラン	10	20	50	—	100
メタノール	32.4	33.2	35.8	31.6	40.0
1規定塩酸	0.14	0.14	0.15	0.13	0.17
水	8.98	9.22	9.92	8.8	11.1

【0022】

【表2】

(5)

特開平8-120225

7

8

表2：特性の一覧

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
アルコキシシラン	A31.0	B31.0	C31.0	C31.0	D31.0	E31.0	A33.2	A31.0
エタノール	64.9	65.3	67.0	65.5	62.1	67.5	66.5	64.9
水	3.8	3.7	1.7	3.3	6.6	1.2	—	3.8
触 媒	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	ヒドラジン 0.3
液の室温保存時間	>100日	>100日	>100日	>100日	>100日	>100日	>100日	1時間
膜厚平均値(A)*1	6000	6200	6200	6500	6000	*2	3000*3	
水との接触角	82	88	102	105	75	120		

\*1) 表面形状粗さ計タリステップ (御ランクペラー・ホグソン製) を使用。

\*2) 一部に膜の消失した部分がある。

\*3) 熱処理前に膜は固まっておらず、また熱処理後一部に膜の消失した部分がある。

【0023】表からも明らかなように本発明の組成物を用いることにより、厚膜であり透明でクラックがなく水との接触角の大きい、疎水性の高いシリカ系被膜が得られる。

【0024】

20 【発明の効果】本発明により、塗布液としての保存安定性が良好で、さらにこれを用いることにより厚膜であり透明でクラックがなく疎水性の高いシリカ系被膜が得られる。